

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 969**

51 Int. Cl.:

B03D 1/01 (2006.01)

B03D 103/04 (2006.01)

B03D 101/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2012 PCT/EP2012/056396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12139985**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2012 E 12713724 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2696985**

54 Título: **Proceso inverso de flotación por espuma para la separación de silicato del mineral de hierro con compuestos de amina y diamina**

30 Prioridad:

13.04.2011 US 201161474756 P
13.04.2011 EP 11162156

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

BITTNER, CHRISTIAN;
VACANO, BERNHARD ULRICH VON;
BERGER, ALEXSANDRO;
BÖHN, ROLAND;
OETTER, GÜNTER y
NIEBERLE, JÖRG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 669 969 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso inverso de flotación por espuma para la separación de silicato del mineral de hierro con compuestos de amina y diamina.

5 La presente invención se refiere a un proceso para enriquecer un mineral de hierro a partir de un mineral de hierro que contiene silicato llevando a cabo un proceso inverso de flotación de mineral usando alquiléter aminas y/o alquiléter diaminas.

10 La eliminación de SiO₂ de diferentes minerales mediante flotación por espuma y aminas hidrófobas es un proceso bien conocido y lo describe, por ejemplo, SR Rao en Surface Chemistry of Froth Flotation, Volumen 1 y 2, 2da edición, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nueva York, 2004. El silicato cargado negativamente puede tornarse hidrófobo usando aminas adecuadas. La inyección de aire en una celda de flotación conduce a la formación de burbujas de gas hidrófobas, que pueden transportar la partícula de silicato que se ha vuelto hidrófoba a la parte superior de la celda de flotación. En la parte superior, una espuma, que puede estabilizarse mediante un espumador adecuado, recoge las partículas de silicato. Finalmente, la espuma se removerá de la superficie y el mineral enriquecido quedará en el fondo de la celda de flotación.

15 En el caso del mineral de hierro, el material puro es necesario para fabricar acero de alta calidad. Por lo tanto, el mineral de hierro se puede enriquecer a partir de un mineral de hierro que contiene silicato por flotación inversa. Este tipo de espumado se lleva a cabo en presencia de un agente depresor para el mineral de hierro y el agente de recolección, que puede contener aminas hidrófobas, por ejemplo, alquiléter aminas y/o alquiléter diaminas.

20 En el documento US2629494 (Attapulugus Minerals + Chemicals Corp., fecha de publicación 24 de febrero de 1953) se describen aminas hidrófobas protonadas tales como acetato de tetradecilamina para eliminar el silicato del óxido de hierro en presencia de almidón como agente depresor.

25 El documento US 3363758 (Ashland Oil and Refining Company, fecha de publicación 16 de enero de 1968) se refiere a un proceso de flotación por espuma para separar la sílice de un mineral empleando un éter diamina alifática dispersable en agua de fórmula RO-CH₂CH(R'')CH₂NHCH₂CH(R''')CH₂-NH₂ en el que R es un radical alifático que tiene entre 1 y 13 átomos de carbono y R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

30 En el documento CA1100239 (Akzona, Inc., fecha de publicación 28 de abril de 1981) se describieron alquiléter diaminas de la estructura alcoxi -CH₂CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂CH₂-NH₂ para la eliminación de silicato del mineral de hierro. La unidad de alcoxi debe contener de 6 a 22 átomos de carbono y puede ser lineal o ramificada. La desventaja de las fracciones alcoxi lineales es que el recolector comienza a cristalizar con el tiempo. Sería necesario un disolvente adicional o una unidad de calentamiento para permitir una dosificación líquida.

Exxon Research and Engineering Co describió en el documento US4319987 (fecha de publicación 16 de marzo de 1982) el uso de alcoxi -CH₂CH₂CH₂-NH₂ para la eliminación de silicato del mineral de hierro. La unidad de alcoxi debe contener 8-10 átomos de carbono y debe ser ramificada.

35 El documento US 4422928 (Exxon Research and Engineering, fecha de publicación 27 de diciembre de 1983) revela un proceso de flotación por espuma para separar la sílice del mineral de hierro empleando una éter amina alifática líquida de fórmula RO-(R¹-O)_z-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ en la que R es un radical metil alifático ramificado que tiene nueve átomos de carbono, R¹ es etilo o propilo y z es un número entero de cero a 10.

40 En el documento US6076682 (AKZO NOBEL NV, fecha de publicación 20 de junio de 2000) se describieron combinaciones de éter aminas y éter poliaminas para flotación inversa de mineral de hierro. Especialmente se prefieren las estructuras alcoxi -CH₂CH₂CH₂-NH₂ con alcoxi que consta de 8 a 12 átomos de carbono y alcoxi -CH₂CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂CH₂-NH₂ con alcoxi que consta de 8 a 14 átomos de carbono.

45 El documento WO 2008/077849 (AKZO NOBEL NV, fecha de publicación 3 de julio de 2008) describe una composición de recolección para uso en el enriquecimiento de un mineral de hierro a partir de un silicato que contiene hierro o que contiene silicatos gruesos con un valor K₈₀ de al menos 110 μm por flotación inversa del mineral. La composición contiene una mezcla de al menos una diamina de la fórmula R¹OA-NH(CH₂)_nNH₂, en la que R¹ es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado de 12 a 15 átomos de carbono, A es un grupo -CH₂CHXCH₂-, en el que X es hidrógeno o un grupo hidroxilo; al menos una amina de fórmula R²(OA)_x-NH₂, en la que R² es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado con 12 a 24 átomos de carbono, x = 0 o 1, y A es como se definió anteriormente; y al menos una diamina de la fórmula R³(OA)_y-NH(CH₂)_nNH₂, en la que R³ es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado con 16 a 24 átomos de carbono, y = 0 o 1, y A es como se definió anteriormente. Incluido en las listas de posibles grupos para cada uno de R¹ y R² se encuentra alquilo C13 ramificado con metilo (isotridecilo).

55 El documento US 4652273 describe un destilado medio de hidrocarburo que contiene un aditivo para disminuir su punto de enturbiamiento, que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto dicarboxílico alifático seleccionado de anhídridos maleico y alquil maleico, los anhídridos alquenilsuccínico y polialquenilsuccínico, y un ácido dicarboxílico correspondiente y diésteres de alquilo inferior con un compuesto de fórmula RZ-[(CH₂)_nNH]_mH o HO-CH₂-R⁵-NH₂ y

en el que R es un radical alifático saturado monovalente, Z es NR' u O, siendo R' hidrógeno para un radical alifático, n es un número entero de 2 a 4, m es 0 o un número entero de 1 a 4 y R⁵ es un radical saturado divalente.

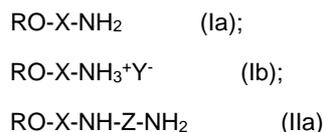
La divulgación de PubChem que está disponible en Internet usando el URL: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?CID=11111> divulga el compuesto 1-propanamina, 3-(trideciloxi)-, ramificado que tiene el nombre IUPAC de 3-(8,10-dimetilundecoxi)propan-1-amina.

Freyberger et al., "Quartz flotation with branched chain ether amines", Interfacial Phenomena in Mineral Processing: Proceedings of the Engineering Foundation Conference; Rindge, NH, USA, 1 de enero de 1982, páginas 255-270, divulga éter aminas de la estructura general RO(CH₂)₃NH₂ que se aplican a la flotación de sílice a partir de minerales de hierro oxidados. La divulgación indica que se han realizado estudios sobre la efectividad de dichos recolectores en función de la longitud de la estructura del grupo R. Se dijo que los grupos metilo ramificados que contenían un total de ocho o diez átomos de carbono eran superiores a sus equivalentes lineales, pero la ramificación de etilo era perjudicial. Se dijo que la longitud de cadena preferida difería para diferentes minerales de hierro, dependiendo del contenido de goetita. En la mezcla de las aminas ramificadas de metilo se representaba la mejor combinación de recolectores para el procesamiento de concentradores o del contenido variable de goetita.

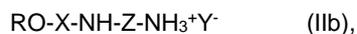
M Srdjan Bulatovic: "Ether Amines" en el Handbook of Flotation Reagents, 1 de enero de 2007, Elsevier en la página 36, párrafo 2.4.2 describe que cuando un alcohol se hace reaccionar con acrilonitrilo y se reduce, se forma una amina, que contiene un átomo de oxígeno en la cadena que está separado del nitrógeno por tres carbonos. Se dice que la presencia del átomo de oxígeno imparte hidrofiliencia a la que de otro modo sería una cadena hidrófoba. Se indica que, con este tipo de configuración, las éter aminas son más solubles en agua que las aminas grasas, pero tienen un poder de recolección reducido. También se afirma que el contacto de las éter aminas con acrilonitrilo daría como resultado éter diaminas.

A pesar de un número significativo de estructuras propuestas en la flotación inversa de mineral de hierro, se necesitan compuestos más selectivos porque la calidad del mineral ha ido disminuyendo. Con un mayor contenido de SiO₂ en el mineral, una eliminación selectiva del silicato es más difícil que en el pasado con minerales de mayor calidad. Debe evitarse la pérdida de mineral de hierro en el proceso de flotación y el contenido de silicato debe reducirse a un nivel muy bajo, especialmente para procesos de reducción directa (gránulos de DRI). Sería deseable proporcionar recolectores de flotación adecuados y procesos de eliminación selectiva de silicato a partir de mineral de hierro que superen las desventajas mencionadas anteriormente. Además, sería deseable proporcionar recolectores de flotación que puedan emplearse convenientemente en procesos de flotación. Es particularmente deseable que tales recolectores de flotación estén en forma líquida.

La invención se refiere a un proceso para enriquecer un mineral de hierro a partir de un mineral de hierro que contiene silicato mediante flotación inversa usando un recolector que comprende al menos uno de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIa), y/o (IIb) o una formulación de recolector que comprende composiciones que comprenden al menos uno de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) y/o (IIb).



; y



en los cuales

X es un grupo alquileo alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Z es un grupo alquileo alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Y⁻ es un anión; y

R es un grupo alifático iso C₁₃H₂₇ con un grado de ramificación promedio entre 2,0 y 2,5.

Los grupos alquileo alifáticos X y Z pueden ser cada uno independientemente lineales o ramificados cuando contienen de 3 a 6 átomos de carbono.

De acuerdo con la presente invención, cualquiera de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) proporciona resultados mejorados en el enriquecimiento del material de hierro. Se puede dar preferencia al uso de una combinación de estos compuestos. Por ejemplo, se puede usar un compuesto (Ia) de alquiléter amina en combinación con un compuesto (Ib) de alquiléter amina protonado. Alternativamente, se puede usar un compuesto de alquiléter diamina (IIa) en combinación con un compuesto (IIb) de alquiléter diamina protonado. También puede ser deseable usar una combinación de los cuatro compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) y (IIb).

Cuando los compuestos de las fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) y/o (IIb) se usan como recolectores o en formulaciones de recolectores en un proceso de flotación inversa, se logra una mucho mejor selección de la eliminación del silicato en comparación con alquiléter aminas disponibles comercialmente u otras conocidas u otros recolectores conocidos. La presente invención proporciona una mejor eliminación de silicato sin sufrir una mayor pérdida del mineral de hierro.

5 De hecho, los recolectores de la presente invención permiten retener una mayor proporción de hierro y eliminar una mayor proporción del silicato.

En una forma preferida X es un grupo alquileo alifático que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono y especialmente tres átomos de carbono. Se prefiere particularmente que el grupo alquileo tenga la estructura -CH₂CH₂CH₂-.

10 De manera similar, en una forma preferida Z es un grupo alquileo alifático que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono y especialmente 3 átomos de carbono. Se prefiere particularmente que el grupo alquileo tenga la estructura -CH₂CH₂CH₂-.

El anión Y⁻ en las fórmulas (Ib) y (IIb) puede ser cualquier anión adecuado que incluye un carboxilato, sulfato, sulfonato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, fosfato, etc. Preferentemente, el anión es un carboxilato particularmente un carboxilato alifático u olefínico de entre 1 y 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, el carboxilato es un carboxilato alifático de entre 1 y 3 átomos de carbono, tal como HCO₂⁻, CH₃CO₂⁻, CH₃CH₂CO₂⁻. Se prefiere especialmente CH₃CO₂⁻.

El grupo R de compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) y/o (IIb) es un grupo alifático iso C₁₃H₂₇ con un grado de ramificación medio entre 2,0 y 2,5. El grado de ramificación se define como el número de grupos metilo en una molécula del grupo R menos 1. El grado promedio de ramificación es la media estadística del grado de ramificación de las moléculas de una muestra. El número medio de grupos metilo en las moléculas de una muestra puede determinarse fácilmente mediante espectroscopia de RMN ¹H. Para este propósito, el área de señal correspondiente a los protones del metilo en el espectro de RMN ¹H de una muestra se divide por tres y luego se divide por el área de la señal de los protones de metileno del grupo CH₂O-X dividido por dos.

25 Los compuestos de fórmula (Ia) se pueden preparar mediante el siguiente proceso.

En una primera etapa, un alcohol ROH en el que el grupo R es como se definió previamente puede hacerse reaccionar adecuadamente con un nitrilo etilénicamente insaturado que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono para proporcionar un alquiléter nitrilo. Los nitrilos etilénicamente insaturados adecuados incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, 2-n-propilacrilonitrilo, 2-iso-propilacrilonitrilo, 2-metil-1-butenonitrilo, 3-metil-1-butenonitrilo, 2,2-dimetil-1-butenonitrilo, 2,3-dimetil-1-butenonitrilo, 2-etil-1-butenonitrilo, 3-etil-1-butenonitrilo, 2-metil-1-butenonitrilo, 3-metil-1-butenonitrilo, 2,3-dimetil-1-butenonitrilo, 2-etil-1-butenonitrilo, 1-pentenonitrilo, 2-metil-1-pentenonitrilo, 3-metil-1-pentenonitrilo, 4-metil-1-pentenonitrilo. Preferiblemente, el nitrilo etilénicamente insaturado contendría tres átomos de carbono, es decir, acrilonitrilo. Puede ser deseable llevar a cabo esta etapa en presencia de una base y un disolvente polar. Típicamente, la base puede ser un alcóxido de metal alcalino, preferiblemente un etóxido de metal alcalino o metóxido de metal alcalino, especialmente metóxido de sodio. El nitrilo etilénicamente insaturado se puede añadir en una cantidad molar equivalente al alcohol. Habitualmente, el nitrilo etilénicamente insaturado también podría añadirse en un exceso estequiométrico para garantizar que se haga reaccionar todo el alcohol. A menudo, la relación molar del nitrilo etilénicamente insaturado con respecto al alcohol puede ser superior a 1:1 y hasta 10:1, preferiblemente de 1:1 a 5:1, más deseablemente de 1:1 a 2:1.

40 El alcohol ROH puede obtenerse comercialmente a través de BASF o prepararse de acuerdo con las enseñanzas del documento US6963014B (BASF AG, fecha de publicación 8 de noviembre de 2005).

Puede ser deseable combinar el nitrilo etilénicamente insaturado con el alcohol que ya contiene la base durante un período de entre 5 minutos y 75 minutos o más. Puede ser deseable controlar la velocidad de combinación del nitrilo con el alcohol con el fin de garantizar que se logra una temperatura óptima. La temperatura de reacción puede estar entre 10°C y 60°C. Puede ser deseable controlar la temperatura de modo que no supere los 50°C. El tiempo de reacción puede ser durante un período de al menos 5 minutos y hasta 24 horas. Normalmente, la reacción será de al menos 5 minutos y, a menudo, de hasta 10 horas o más. Al final de la reacción, puede ser deseable eliminar el exceso de nitrilo etilénicamente insaturado por medios convencionales, por ejemplo, por evaporación al vacío. Adecuadamente, el nitrilo etilénicamente saturado puede eliminarse al vacío con una presión reducida de entre 15 mbar y 100 mbar a una temperatura elevada de entre 30°C y 60°C durante un período de entre 30 minutos y 180 minutos y opcionalmente a una temperatura incrementada de al menos 65°C y hasta 85°C. Opcionalmente, puede ser deseable usar una resina para eliminar cualquier cantidad traza del nitrilo. Deseablemente, el alquiléter nitrilo debería tener una pureza de al menos 90% y a menudo al menos 95%.

55 En una segunda etapa del proceso, el grupo nitrilo del alquiléter nitrilo de la etapa uno se reduce a la amina correspondiente. Esto se puede lograr mediante cualquier proceso convencional para la reducción de nitrilos a aminas. Deseablemente, el alquiléter nitrilo se debe hacer reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Un ejemplo de un catalizador adecuado incluye cobalto Raney. Esto se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente aprótico adecuado tal como tetrahidrofurano.

Típicamente, la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, al menos 80°C, deseablemente al menos 90°C, y posiblemente hasta 140°C o más. Preferiblemente, la reacción se llevaría a cabo a temperaturas de entre 100°C y 130°C. Además de temperaturas elevadas, a menudo puede ser deseable llevar a cabo un proceso bajo una presión incrementada habitualmente de al menos 40 bares o más, por ejemplo, al menos 45 bares. A menudo puede ser deseable aumentar la presión a niveles incluso más altos, por ejemplo, hasta 350 bar o más, por ejemplo, entre 250 bar y 300 bar. Al final de la reacción, normalmente puede ser deseable eliminar el catalizador. Esto puede hacerse por medios de filtración convencionales.

De manera deseable, la alquiléter amina resultante debe tener una pureza de al menos 85% y a menudo al menos 89% o 90% o más.

10 Los compuestos de fórmula (Ia) se pueden preparar también mediante el siguiente proceso.

En una primera etapa, un alcohol ROH en el que el grupo R es como se definió previamente, puede reaccionar adecuadamente con 1 equivalente de óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1, 2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,2-penteno y/o óxido de 1,2-hexeno. Por lo tanto, el alcohol ROH se mezcla con una base tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio o solución acuosa y el agua de reacción se elimina al vacío reducido (15 a 100 mbar) a temperatura elevada (80-120°C) durante el tiempo adecuado. Esto podría durar entre 0,5 y 3 horas. El recipiente de reacción se lava abundantemente varias veces con nitrógeno y se calienta a 100 - 160°C. El óxido de alquileo se agrega de tal manera que la temperatura de reacción no supera los 180°C. Opcionalmente, la base puede neutralizarse con un ácido (por ejemplo, ácido acético) y la sal resultante puede eliminarse mediante filtración simple. La reacción conduce a una mezcla que muestra una distribución de pesos moleculares con un grado de alcoxilación promedio de 1. La reacción de alcoxilación también se puede catalizar mediante aminas tales como imidazol o aminas terciarias o catalizadores de doble metal.

En una segunda etapa, el producto de la reacción anterior se puede mezclar con un catalizador adecuado opcionalmente en presencia de un disolvente aprótico como tetrahidrofurano. El recipiente de reacción se purga varias veces con nitrógeno para eliminar el aire. Después, se agregan amoníaco (1-200 equivalentes) e hidrógeno (4-200 equivalentes) hasta una presión de 50 bar. La reacción se calienta con agitación a 200°C. La presión debe mantenerse por debajo de 280 bar. Se agrega más hidrógeno (en caso de caída de presión) y se agita durante un período de hasta 24 h. La reacción se enfría a 40°C, se elimina el gas y el recipiente se purga varias veces con nitrógeno. El catalizador puede eliminarse por filtración y el disolvente puede eliminarse al vacío. La conversión del grupo alcohol en un grupo amino primario es al menos del 85% o incluso mayor.

30 El compuesto de fórmula (Ib) se puede preparar convenientemente mediante la adición de un compuesto ácido a la alquiléter amina correspondiente de fórmula (Ia). El compuesto ácido protonará el grupo amina y luego el radical ácido cargado negativamente formará el componente Y⁻ cargado negativamente. El compuesto ácido puede ser cualquier ácido adecuado, por ejemplo, ácidos cuyos radicales se seleccionan del grupo que consiste en carboxilato, sulfato, sulfonato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato y fosfato. Preferiblemente, el ácido es un ácido carboxílico, particularmente un ácido carboxílico alifático u olefínico que tiene entre uno y seis átomos de carbono. Más preferiblemente, un ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático que tiene entre uno y tres átomos de carbono, es decir, ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefiere el ácido acético.

40 El compuesto ácido puede añadirse en una equivalencia molar al compuesto de alquiléter amina de fórmula (Ia). Puede ser deseable añadir una cantidad menor del compuesto ácido que dará como resultado una protonación parcial y, por lo tanto, dará como resultado una mezcla del compuesto protonado de fórmula (Ib) y el correspondiente compuesto de alquiléter amina de fórmula (Ia). También puede ser deseable añadir una mayor cantidad del compuesto ácido dando como resultado un exceso estequiométrico del compuesto ácido. Típicamente, la relación de compuesto ácido con respecto a alquiléter amina puede estar entre 1:10 y 1,5:1, especialmente entre 1:7 y 1:1.

45 El compuesto ácido puede agregarse durante un período de tiempo entre un minuto y 45 minutos a la alquiléter amina, por ejemplo, entre cinco minutos y 30 minutos. El compuesto resultante de fórmula (Ib) se formará de manera deseable como una solución homogénea que permanecerá clara y líquida durante el almacenamiento.

50 La alquiléter diamina de fórmula (IIa) puede sintetizarse haciendo reaccionar la alquiléter amina de fórmula (Ia) con un nitrilo etilénicamente insaturado que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono para proporcionar un alquiléter amino-alquil nitrilo. Los nitrilos etilénicamente insaturados adecuados incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, 2-n-propilacrilonitrilo, 2-iso-propilacrilonitrilo, 2-metil-1-butenonitrilo, 3-metil-1-butenonitrilo, 2,2-dimetil-1-butenonitrilo, 2,3-dimetil-1-butenonitrilo, 2-etil-1-butenonitrilo, 3-etil-1-butenonitrilo, 2-metil-1-butenonitrilo, 3-metil-1-butenonitrilo, 2,3-dimetil-1-butenonitrilo, 2-etil-1-butenonitrilo, 1-pentenonitrilo, 2-metil-1-pentenonitrilo, 3-metil-1-pentenonitrilo, 4-metil-1-pentenonitrilo. Preferiblemente, el nitrilo etilénicamente insaturado contendría tres átomos de carbono, es decir, acrilonitrilo.

El nitrilo etilénicamente insaturado se puede añadir en una cantidad molar equivalente a la alquiléter amina. Habitualmente, el nitrilo etilénicamente insaturado se debe añadir en un exceso estequiométrico para garantizar que se hace reaccionar toda la alquiléter amina. A menudo, la relación molar del nitrilo etilénicamente insaturado con

respecto a la amina puede ser superior a 1:1 y hasta 10:1, preferiblemente de 1,5:1 a 5:1, más deseablemente entre 2:1 y 4:1.

5 Puede ser deseable combinar el nitrilo etilénicamente insaturado con la alquiléter amina durante un período de entre 5 minutos y 75 minutos o más, preferiblemente entre 10 minutos y 45 minutos. Puede ser deseable controlar la velocidad de combinación del nitrilo con el alcohol para asegurar que se alcance una temperatura óptima. La temperatura de reacción puede estar entre 20°C y 60°C. Puede ser deseable controlar la temperatura de modo que no supere los 50°C. El tiempo de reacción puede durar un período de al menos 10 minutos y hasta 24 horas. Normalmente, la reacción será de al menos 30 minutos y, a menudo, de hasta 7 horas o más. Al final de la reacción, puede ser deseable eliminar el exceso de nitrilo etilénicamente insaturado por medios convencionales, por ejemplo, por evaporación al vacío. Adecuadamente, el nitrilo etilénicamente saturado puede eliminarse al vacío con una presión reducida de entre 15 mb y 25 mb a una temperatura elevada de entre 40°C y 60°C durante un período de entre 30 minutos y 60 minutos y opcionalmente a una temperatura incrementada de al menos 65°C y hasta 85°C. Opcionalmente, puede ser deseable usar una resina para eliminar cualquier cantidad traza del nitrilo. Deseablemente, el alquiléter amino alquil nitrilo resultante debe tener una pureza de al menos 55% y a menudo al menos 60%.

20 En una segunda etapa del proceso, el grupo nitrilo del alquiléter amino alquil nitrilo de la etapa uno se reduce a la amina correspondiente. Esto se puede lograr mediante cualquier proceso convencional para la reducción de nitrilos a aminas. Deseablemente, el alquiléter amino alquil nitrilo se debe hacer reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Un ejemplo de catalizadores adecuados incluye cobalto Raney. Esto se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente aprótico adecuado tal como tetrahidrofurano.

25 Típicamente, la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, al menos 80°C, deseablemente al menos 100°C, y posiblemente hasta 140°C o más. Preferiblemente, la reacción se llevaría a cabo a temperaturas de entre 110°C y 130°C. Además de las temperaturas elevadas, a menudo puede ser deseable llevar a cabo un proceso bajo una presión incrementada habitualmente de al menos 40 bares o más, por ejemplo, al menos 45 bares. A menudo puede ser deseable aumentar la presión a niveles incluso más altos, por ejemplo, hasta 350 bar o más, por ejemplo, entre 250 bar y 300 bar. Al final de la reacción, normalmente puede ser deseable eliminar el catalizador. Esto puede hacerse por medios de filtración convencionales.

Es deseable que la alquiléter diamina resultante tenga una pureza de al menos 55% y a menudo al menos 60% o más.

30 El compuesto de fórmula (IIb) puede prepararse convenientemente mediante la adición de un compuesto ácido a la alquiléter amina correspondiente de fórmula (Ia). El ácido del compuesto protonará el grupo amina y luego el radical ácido cargado negativamente formará el componente Y⁻ cargado negativamente. El compuesto ácido puede ser cualquier ácido adecuado, por ejemplo, ácidos cuyos radicales se seleccionan del grupo que consiste en carboxilato, sulfato, sulfonato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato y fosfato. Preferiblemente, el ácido es un ácido carboxílico, particularmente un ácido carboxílico alifático u olefínico que tiene entre uno y seis átomos de carbono. Más preferiblemente, un ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático que tiene entre uno y tres átomos de carbono, es decir, ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefiere el ácido acético.

35 El compuesto ácido puede añadirse en una equivalencia molar con respecto al compuesto de alquiléter diamina de fórmula (IIa). Puede ser deseable añadir una cantidad menor del compuesto ácido que dará como resultado la protonación parcial y, por lo tanto, dará como resultado una mezcla del compuesto protonado de fórmula (IIb) y el correspondiente compuesto de alquiléter diamina de fórmula (IIa). También puede ser deseable añadir una mayor cantidad del compuesto ácido dando como resultado un exceso estequiométrico del compuesto ácido. Típicamente, la relación de compuesto ácido con respecto a alquiléter diamina puede estar entre 1:25 y 1,5:1, especialmente entre 1:20 y 1:1.

45 El compuesto ácido se puede añadir gota a gota durante un período de tiempo entre 1 minuto y 30 minutos para la alquiléter amina, por ejemplo, entre cinco minutos y 15 minutos. El compuesto resultante de fórmula (IIb) se formará deseablemente como una solución homogénea que permanecerá clara y líquida durante el almacenamiento.

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención para enriquecer un mineral de hierro a partir de un mineral de hierro que contiene silicato mediante flotación inversa, se puede usar un equipo de planta de flotación inversa convencional. En general, el mineral de hierro puede combinarse con agua o un líquido acuoso adecuado y mezclarse usando medios de mezcla mecánicos para formar una suspensión espesa homogénea. El proceso de flotación normalmente se lleva a cabo en una o más celdas de flotación. El recolector normalmente se introduciría en la suspensión en la celda de flotación. Típicamente, el recolector acondicionará el mineral de hierro dispersado de la suspensión. Un período adecuado de acondicionamiento tenderá a ser de al menos un minuto y, a veces, de hasta 10 o 15 minutos. Después del período de acondicionamiento, tenderá a inyectarse aire en la base de la celda de flotación y las burbujas de aire así formadas tenderán a elevarse a la superficie y generarán una espuma en la superficie. La inyección de aire puede continuar hasta que no se forme más espuma, que puede durar al menos un minuto y hasta 15 o 20 minutos. La espuma se puede recoger y eliminar. En algunos casos, puede ser deseable

tratar adicionalmente la suspensión residual de una manera similar al menos una vez, por ejemplo, entre 4 y 6 tratamientos. Sin embargo, generalmente será innecesario tratar adicionalmente la suspensión residual.

El proceso de flotación puede realizarse en un intervalo de pH convencional. Este puede estar en el intervalo de entre 5 y 12, tal como 9 y 11. Esto tiende a permitir que los minerales exhiban la carga superficial correcta.

- 5 Se puede usar un agente depresor convencional, tal como un polisacárido hidrofílico, en una cantidad convencional suficiente para cubrir el hierro o la superficie en la cantidad requerida. Típicamente, un polisacárido hidrofílico adecuado incluye diferentes clases de almidones.

También puede ser deseable incluir un regulador de espuma en el sistema para mejorar la eficacia. Sin embargo, tales reguladores de espuma no son esenciales. Los ejemplos de reguladores convencionales incluyen metilisobutilcarbinol y alcoholes que tienen entre seis y 12 átomos de carbono, tales como etilhexanol y alcoholes alcoxilados.

10 Se pueden incluir aditivos convencionales adicionales en el sistema de flotación, tales como agentes reguladores del pH, recolectores auxiliares y aceites diluyentes.

15 Los minerales típicos de hierro adecuados para el tratamiento de acuerdo con la invención incluyen hematita y minerales de magnetita. La invención es particularmente adecuada para hematita. Además, la invención es adecuada para procesar minerales de hierro, por ejemplo, hematitas que tienen altos contenidos de sílice, por ejemplo, al menos 20% en peso del mineral de hierro, a menudo al menos 30% e incluso al menos 40% o más, por ejemplo, hasta a 60% o 70% o más.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

20 Ejemplos

Síntesis

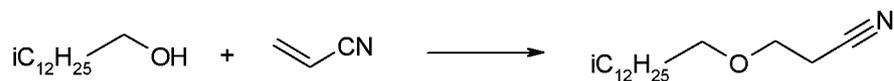
Los siguientes alcoholes se han transformado en las correspondientes alquiléter aminas por conversión con acrilonitrilo y reducción del grupo nitrilo al grupo amino. Los compuestos se trataron opcionalmente después de eso con ácido acético. Las alquiléter diaminas se han producido a partir de las alquiléter aminas correspondientes por conversión con acrilonitrilo y reducción del grupo nitrilo al grupo amino. Los compuestos se trataron opcionalmente después con ácido acético.

Tabla 1

Alcohol	Descripción
nC ₁₃ H ₂₇ OH	alcohol lineal adquirido a través de Aldrich (grado de ramificación 0), no dentro del ámbito de la invención
TDN	Tridecanol N de BASF (iC ₁₃ H ₂₇ OH), producido por trimerización de buteno seguido de hidroformilación, alcohol primario con grado de ramificación promedio que varía de 2,0 a 2,4
TMN	3,6,8,8-Tetrametilnonan-1-ol (grado de ramificación 4), no dentro del ámbito de la invención

Síntesis de TDN éter amina:

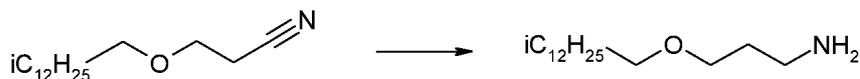
30 a) Adición



35 Se agitó un matraz de fondo redondo de 1 L de Tridecanol N (300 g, 1,5 mol) con NaOMe (solución al 30% en MeOH, 2,25 g, 0,013 mol a 21°C). Se añadió acrilonitrilo (159 g, 3,0 mol) durante 45 min de tal manera que la temperatura se mantuvo por debajo de 50°C. La reacción se agitó durante la noche. El exceso de acrilonitrilo se eliminó al vacío (20 mbar) a 50°C (y más tarde a 75°C) en 30 minutos. Se agregó Ambosol (3% en peso) y la mezcla se filtró (filtro Seitz de 900 k).

40 De acuerdo con cromatograma de gases (GC) la mezcla contiene 3,5% de Tridecanol N y 96,4% de producto de adición. La RMN de protón confirmó la estructura (RMN de protón en CDCl₃: δ = 0,65-1,80, m, 25 H (CH, CH₂, CH₃), δ = 2,6, t, 2H (CH₂CN), δ = 3,5, t, 2 H (CH₂O), δ = 3,6, t, 2 H (CH₂O)).

b) Reducción



5 En un autoclave de 300 mL, se agitó tetrahidrofurano (25 g) con cobalto Raney (2,5 g), se enjuagó 3 veces con nitrógeno y se agitó (500 rpm). Se añadió hidrógeno (16,2 L) hasta que la presión alcanzó 50 bar y el reactor se calentó a 120°C. Durante 80 min, se añadió continuamente producto de reacción de la etapa de adición de Tridecanol N y nitrilo acrílico (80 g, 0,316 moles) (velocidad de flujo 1 mL/min). La presión se incrementó a 62 bar. Se añadió hidrógeno adicional (39,9 L) hasta que se alcanzó una presión de 280 bares. La mezcla se agitó durante 6 h en estas condiciones. La presión se mantuvo a 280 bar (se agregaron 14,86 L). El reactor se enfrió a temperatura ambiente y la presión se liberó suavemente. El autoclave se purgó con nitrógeno (10 bar). El catalizador se eliminó por filtración (Seitz K 900). Según el título de amina, GC y RMN de protón (RMN de protón en CDCl₃: δ = 0,65-1,65, m, 25 H (CH, CH₂, CH₃), δ = 1,72, t, 2H (CH₂), δ = 2,8, t, 2H (CH₂), δ = 3,4, t, 2H (CH₂O), δ = 3,5, t, 2H (CH₂O)), se obtuvieron los siguientes valores:

- 2,6% de nitrilo sin reaccionar
- 4,2% de alcohol Tridecanol N
- 15 ◦ 90% alquiléter amina
- 2% de producto secundario ("dímero").

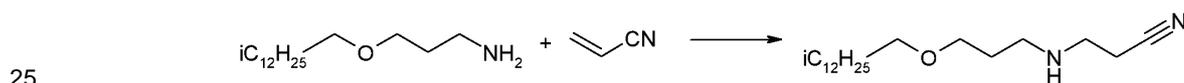
c) Protonación parcial



20 Se agitó TDN-oxipropilamina (150 g, 0,583 mol) en un matraz a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético (7 g, 0,117 mol) gota a gota y se agitó durante 10 minutos. Se observó una solución homogénea, que permaneció clara y líquida durante el almacenamiento durante > 6 meses.

Síntesis de TDN éter diamina

a) Adición



30 La tridecioxipropilamina basada en TDN (74 g, 0,28 mol) se agitó en un matraz de fondo redondo a 21°C. Se añadió acrilonitrilo (16 g, 0,30 mol) durante 15 minutos de tal manera que la temperatura se mantuvo por debajo de 50°C. La reacción se agitó durante 3 h. El exceso de acrilonitrilo se eliminó al vacío (20 mbar) a 50°C (y más tarde a 75°C) en 30 min. Según el título de amina, GC y RMN de protón (RMN de protón en CDCl₃: δ = 0,65-1,65, m, 25 H (CH, CH₂, CH₃), δ = 1,75, t, (CH₂), δ = 2,5, t, (CH₂CN), δ = 2,75, t, (CH₂), δ = 2,95, t, (CH₂), δ = 3,4, t, (CH₂O), δ = 3,5, t, (CH₂O)) se obtuvieron los siguientes valores:

- 4,8% Tridecanol N
- 24,8% alquiléter amina sin reaccionar
- 35 ◦ 2% de alquiléter nitrilo
- 64,4% del aducto deseado.

b) Reducción



- En un autoclave de 300 mL, se agitó tetrahidrofurano (25 g) con cobalto Raney (2,5 g), se enjuagó 3 veces con nitrógeno y se agitó (500 rpm). Se añadió hidrógeno (15,9 L) hasta que la presión alcanzó 50 bar y el reactor se calentó a 120°C. Durante 85 min, se añadió continuamente producto de reacción de la etapa anterior (80 g, 0,316 moles) (velocidad de flujo 1 mL/min). Se añadió hidrógeno adicional (41,3 L) hasta que se alcanzó una presión de 280 bares. La mezcla se agitó durante 6 h en estas condiciones. La presión se mantuvo a 280 bar (se agregaron 5,99 L). El reactor se enfrió a temperatura ambiente y la presión se liberó suavemente. El autoclave se purgó con nitrógeno (10 bar). El catalizador se eliminó por filtración (Seitz K 900). De acuerdo con el título de amina, GC y RMN de protón (RMN de protón en CDCl_3 : $\delta = 0,65-1,65$, m, 25 H (CH, CH₂, CH₃), $\delta = 1,65$, q, (CH₂), $\delta = 1,75$, t, (CH₂), $\delta = 2,65$, m, (CH₂), $\delta = 2,75$, t, (CH₂), $\delta = 3,4$, t, (CH₂O), $\delta = 3,5$, t, (CH₂O)) se obtuvieron los siguientes valores:
- 5
- 10
- 4,5% de alcohol Tridecanol N
 - 10% de nitrilo sin reaccionar
 - 21,6% de alquiléter amina
 - 62,8% de alquiléter diamina
- o no se observó ningún producto secundario.
- 15
- c) Protonación parcial
- Se agitó TDN-oxipropil-1,3-propandiamina (314 g, 1,0 mol) en un matraz a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético (3 g, 0,05 mol) gota a gota y se agitó durante 10 minutos. Se observó una solución homogénea, que permaneció clara y líquida durante el almacenamiento durante > 6 meses.
- Las otras muestras se produjeron de manera similar a TDN-oxipropilamina o TDN-oxipropil-1,3-propandiamina.
- 20
- Prueba de flotación
- Se aplicó el siguiente protocolo de flotación para los diferentes recolectores.
- Se vertieron 500 g de mineral de hierro seco (hematita) en un recipiente de flotación de 1 L de una celda de flotación de laboratorio (MN 935/5, HUMBOLDT WEDAG). Se añadió 1 litro de agua corriente y la suspensión resultante se homogeneizó mediante agitación durante dos minutos (3.000 rpm). Se mezclaron 25 mL de una solución de almidón de maíz recién preparada al 1% (= 500 g/t de mineral). Posteriormente, se inyectaron 25 μL del recolector líquido (= 50 g/t de mineral), el pH se ajustó a 10 (con solución de NaOH al 50% en peso) y la suspensión se acondicionó durante 5 minutos. Se inició el flujo de aire (80 L/h) y se recogió la espuma hasta que no se formó espuma estable. El flujo de aire se detuvo y se añadieron otros 25 μL de recolector y se acondicionaron durante 5 minutos, antes de reiniciar el flujo de aire. Este procedimiento se repitió hasta que se llevaron a cabo cinco etapas de adición. La espuma de flotación de cada etapa se secó, se pesó y los minerales obtenidos se caracterizaron por análisis elemental a través de fluorescencia de rayos X (XRF). Los resultados se muestran en la tabla 2.
- 25
- 30
- Se puede observar a partir del trabajo de prueba que los recolectores de acuerdo con la invención proporcionan una mejor combinación general de eliminación incrementada de silicato y retención incrementada del mineral de hierro.

Tabla 2

		pH	peso g	peso %	Fe	Fe ^{rec.}	F ^{rec.} (Residuo)	Si	SiO ₂	SiO ₂ (Residuo)	SiO ₂ rec.
Flotigam EDA iC12oxipropilamina + 50% ácido acético (Comparativo)	Espuma 1	10,5	8	1,6%	25,3%	1,1%	98,9%	24,8%	53,1%	43,7%	1,9%
	Espuma 2	10,4	51	10,1%	15,8%	4,3%	94,7%	34,4%	73,6%	40,3%	17,0%
	Espuma 3	10,3	57	11,3%	10,2%	3,1%	91,6%	38,7%	82,8%	34,0%	21,3%
	Espuma 4	10,0	28	5,5%	7,6%	1,1%	90,5%	40,1%	85,8%	30,0%	10,9%
	Espuma 5	9,9	42	8,3%	9,3%	2,1%	88,4%	39,3%	84,1%	22,9%	16,0%
	Residuo	-	319	63,2%	52,3%	88,4%		10,7%	22,9%		
Total	-	505	100,0%	37,4%	100,0%		20,5%	43,8%			100,0%
Aerosurf MG-83 iC13oxipropil-1,3-propano-diamina + 5% de ácido acético (Comparativo)	Espuma 1	10,3	63	12,5%	9,9%	3,2%	96,8%	38,8%	83,0%	38,4%	23,5%
	Espuma 2	10,2	151	29,9%	11,4%	8,9%	87,8%	38,1%	81,5%	16,1%	55,4%
	Espuma 3	9,5	31	6,1%	18,7%	3,0%	84,8%	32,6%	69,7%	9,7%	9,7%
	Espuma 4	9,4	51	10,1%	51,3%	13,6%	71,3%	11,7%	25,0%	5,9%	5,7%
	Espuma 5	9,0	9	1,8%	59,2%	2,8%	68,5%	6,8%	14,5%	5,6%	0,6%
	Residuo	-	200	39,6%	66,1%	68,5%		2,6%	5,6%		
Total	-	505	100,0%	38,2%	100,0%		20,6%	44,0%			100,0%
Lilaflot D 817M iC13oxipropil-1,3-propano-diamina + 20-40% de ácido acético (Comparativo)	Espuma 1	10,2	47	9,3%	9,7%	2,4%	97,6%	38,8%	83,0%	39,3%	17,9%
	Espuma 2	10,0	43	8,5%	11,9%	2,7%	95,0%	37,5%	80,2%	35,0%	15,8%
	Espuma 3	9,6	11	2,2%	7,5%	0,4%	94,5%	40,9%	87,5%	33,6%	4,4%
	Espuma 4	9,6	16	3,2%	10,5%	0,9%	93,6%	38,7%	82,8%	31,6%	6,1%
	Espuma 5	9,5	16	3,2%	16,5%	1,4%	92,3%	34,6%	74,0%	29,7%	5,4%
	Residuo	-	371	73,6%	47,7%	92,3%		13,9%	29,7%		
Total	-	504	100,0%	38,1%	100,0%		20,3%	43,4%			100,0%

(continuación)

	pH	peso g	peso %	Fe	Fe _{rec.}	Fe _{rec.} (Residuo)	Si	SiO ₂	SiO ₂ (Residuo)	SiO ₂ rec.
Trideciloxiopropilamina # + 50% de ácido acético	Espuma 1	10,7	0	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%	43,5%	0,0%
	Espuma 2	10,7	19	14,4%	1,4%	98,6%	35,3%	75,5%	42,2%	6,5%
	Espuma 3	10,6	77	5,5%	2,2%	96,4%	42,2%	90,3%	33,2%	31,7%
	Espuma 4	10,1	113	22,4%	5,0%	2,9%	42,7%	91,3%	10,9%	47,0%
	Espuma 5	10,1	28	5,5%	16,1%	2,3%	34,9%	74,7%	4,3%	9,5%
Residuo	-	268	53,1%	66,5%	91,2%		2,0%	4,3%		5,2%
Total	-	505	100,0%	38,7%	100,0%		20,3%	43,5%		100,0%
Trideciloxiopropil-1,3- propano-diamina # + 20% de ácido acético	Espuma 1	10,2	23	4,6%	2,9%	0,3%	40,6%	86,9%	39,9%	9,4%
	Espuma 2	10,2	141	27,9%	4,9%	3,6%	40,0%	85,6%	21,0%	56,8%
	Espuma 3	9,9	61	12,1%	4,6%	1,5%	42,3%	90,5%	5,9%	26,0%
	Espuma 4	9,8	15	3,0%	15,0%	1,2%	34,7%	74,2%	2,0%	5,2%
	Espuma 5	9,8	17	3,4%	59,0%	5,2%	6,0%	12,8%	1,3%	1,0%
Residuo	-	248	49,1%	68,3%	88,2%		0,6%	1,3%		1,5%
Total	-	505	100,0%	38,0%	100,0%		19,7%	42,0%		100,0%
3,6,8-tetra-metilinonan-1-amina + 50% de ácido acético (con base en TMN) (Comparativo)	Espuma 1	10,4	0	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%	42,4%	0,0%
	Espuma 2	10,3	0	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%	42,4%	0,0%
	Espuma 3	10,3	109	21,7%	5,4%	3,0%	42,1%	90,1%	29,2%	46,1%
	Espuma 4	10,0	67	13,3%	4,8%	1,6%	42,6%	91,1%	16,4%	28,7%
	Espuma 5	9,9	34	6,8%	7,1%	1,2%	41,0%	87,7%	8,1%	14,0%
Residuo	-	292	58,2%	63,5%	94,2%		3,8%	8,1%		11,2%
Total	-	502	100,0%	39,2%	100,0%		19,8%	42,4%		100,0%

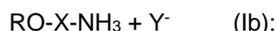
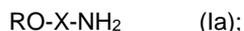
(continuación)

	pH	peso g	peso %	Fe	Fe _{rec.}	Fe _{rec.} (Residuo)	Si	SiO ₂	SiO ₂ (Residuo)	SiO ₂ rec.
50% (Trideciloxipropilamina # + 50% de ácido acético) + 50% (Trideciloxipropil-1,3-propanodiamina # + 5% de ácido acético)	Espuma 1	39	7,7%	3,0%	0,5%	99,5%	44,3%	94,8%	27,6%	22,3%
	Espuma 2	110	21,7%	5,2%	2,4%	97,1%	42,7%	91,3%	8,0%	60,6%
	Espuma 3	14	2,8%	7,9%	0,5%	96,6%	40,8%	87,3%	4,7%	7,4%
	Espuma 4	10	2,0%	34,0%	1,4%	95,2%	22,8%	48,8%	3,4%	2,9%
	Espuma 5	6	1,2%	34,0%	0,9%	94,3%	22,8%	48,8%	2,6%	1,8%
Residuo	-	327	64,6%	67,9%	94,3%		1,2%	2,6%		5,1%
Total	-	506	100,0%	46,5%	100,0%		15,3%	32,8%		100,0%

promedio de grado de ramificación que va de 2,0 a 2,4.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para enriquecer un mineral de hierro de un mineral de hierro que contiene silicato por flotación inversa utilizando un recolector que comprende al menos uno de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) y/o (IIb) o una formulación del recolector siendo composiciones que comprenden al menos uno de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) y/o (IIb)



y

- 10 $\text{RO-X-NH-Z-NH}_3^+ \text{Y}^- \quad (\text{IIb}),$

en los cuales

X es un grupo alquileo alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Z es un grupo alquileo alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Y⁻ es un anión; y

- 15 R es un grupo alifático iso C₁₃H₂₇ con un grado de ramificación promedio entre 2,0 y 2,5.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X y/o Z es/son un grupo o grupos alquileo lineales o ramificados, preferiblemente una fracción -CH₂CH₂CH₂-.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que Y⁻ es CH₃CO₂.

- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el recolector o la formulación del recolector comprende compuestos de fórmula (Ia) y/o (Ib) en combinación con compuestos de fórmula (IIa), y/o (IIb).

5. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el procedimiento comprende flotación por espuma.

- 25 6. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que se emplea un espumador adicional, preferiblemente un alcohol alifático ramificado con 10 o menos átomos de carbono; y/o un etoxilato de alquilo.

7. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el mineral de hierro es hematita.

8. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que se usa un depresor, preferiblemente en el que el depresor es un almidón.